

0-773228

На правах рукописи

Карпов Андрей Геннадьевич

МАСЛОСТОЙКИЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА
ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2008

0-228

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Заикин Александр Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

доктор технических наук, профессор
Сироткин Олег Семенович

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка

Защита состоится «24» декабря 2008 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «22» ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

0000439069

Е.Н. Черезова

Актуальность темы. Одними из перспективных полимерных материалов в настоящее время являются термоэластопласты (ТЭП), получаемые методом динамической вулканизации – «динамические» термоэластопласты (ДТЭП). Применение ДТЭП позволяет создать полностью автоматизированный процесс производства, многократную переработку без ухудшения свойств.

Наибольшее распространение получили ДТЭП, изготавливающиеся на основе смеси полиолефинов с олефиновыми или диеновыми каучуками. Но их отрицательным качеством является низкая масло- и бензостойкость, что существенно ограничивает область их применения. Маслостойкость таких ДТЭП можно существенно повысить, заменив неполярный каучук полярным. Наиболее распространенный ДТЭП с повышенной маслостойкостью изготавливают на основе смеси полипропилена (ПП) с бутадиен-нитрильным каучуком (СКН), что обусловлено доступностью компонентов и их высокой стойкостью к углеводородам. Однако низкая адгезия между этими полимерами обуславливает неудовлетворительные физико-механические свойства ДТЭП, даже если динамическая вулканизация велась в присутствии таких активных сшивающих агентов как органические перекиси или метилолфенолы. Наиболее известным способом повышения адгезии между фазами в смесях разнородных полимеров является ввод в них блок- или привитых сополимеров с блоками химически идентичными каждому полимеру смеси. Такие сополимеры получили название компатибилизаторы или добавки способствующие совместимости (ДСС). Ассортимент таких сополимеров крайне ограничен, а для смеси ПП с СКН такой сополимер не производится.

Необходимым требованием к синтезу такого компатибилизатора является проведение его в смесительном оборудовании для пластмасс непосредственно в расплаве полимеров без применения растворителей и реакторов.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы стала разработка компатибилизатора, повышающего адгезию между фазами в смеси ПП и СКН, и создание на этой основе маслостойкого ДТЭП.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение возможности синтеза привитого сополимера ПП с СКН методом реакционного смешения в среде расплавов полимеров;
- определение оптимальных условий синтеза привитого сополимера ПП с СКН с точки зрения его компатибилизирующей эффективности;
- исследование закономерностей влияния синтезированного компатибилизатора на структуру и физико-механические свойства ДТЭП;
- разработка оптимальной рецептуры и технологии получения маслостойкого ДТЭП.

Научная новизна работы. Впервые предложен способ синтеза компатибилизатора для смеси ПП с СКН из исходных полимеров путем предварительной химической модификации каждого и последующего их совместного смешения в расплаве (без растворителя) с образованием привитого сополимера.

Практическая ценность работы. Разработана компатибилизирующая добавка, позволяющая существенно повышать адгезию между ПП и СКН и деформационно-прочностные свойства ДТЭП на основе этих полимеров. В результате проведенных исследований разработан маслостойкий ДТЭП, который по большинству свойств не уступает известным зарубежным аналогам и даже превосходит их. Выпущена опытная партия разработанного материала, который прошел успешные лабораторные испытания.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007 г.), IV Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («Композит-2007») (Энгельс, 2007 г.), III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008 г.), Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007, 2008 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей (в том числе 2 статьи по перечню ВАК) и 3 тезисов докладов.

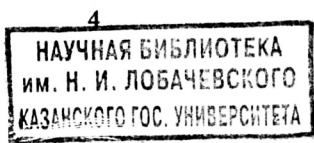
Структура и объем диссертации. Работа изложена на 120 страницах, содержит 44 рисунка и 8 таблиц, перечень литературы из 139 ссылок и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка используемых источников и приложения.

Объекты и методы исследования

В качестве основы для приготовления «динамического» термоэластопласта (ДТЭП) были выбраны изотактический полипропилен (ПП) и бутадиен-нитрильный синтетический каучук (СКН).

Смешение полимерных компонентов между собой и с модификаторами проводилось в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия («Vrabender») с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов. В качестве вулканизирующего агента для ДТЭП была выбрана октилфенолформальдегидная смола (ФФС).

В работе использовали методы исследования: реологический, сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), ¹H-ЯМР-спектроскопия, ИК-



спектроскопия, золь-гель анализ, стандартные методы исследования физико-механических свойств.

Основные результаты работы

Синтез и исследование эффективности компатибилизатора для смеси ПП с СКН

Литературные данные и наши предварительные исследования показывают, что синтез привитого сополимера на основе ПП и СКН возможен только через стадию прививки к каждому из этих полимеров реакционно-активных химических групп, образующих при последующем взаимодействии химические связи. Прививку к полимерам новых химических групп часто называют функционализацией.

Наиболее известным способом функционализации ПП является прививка к нему малеинового ангидрида (МА). Малеинизированный ПП (ПП-g-МА) получали путем смешения расплава ПП с МА при 180 °С в присутствии перекиси 2,5-диметил-2,5-ди-(трибутилперокси)-гексана.

Из работ В.П. Архиреева известен факт взаимодействия изоцианатов с ненасыщенными каучуками, в том числе и с СКН. Вполне ожидаемо, что изоцианатные группы, привитые к каучуку, будут взаимодействовать с ангидридными группами, привитыми к ПП, в результате чего можно получить привитой сополимер ПП с СКН. Поэтому для функционализации СКН можно попытаться привить к нему диизоцианат.

Еще одним способом функционализации СКН может быть гидратация нитрильной группы в каучуке до амидной группы в присутствии щелочи. Амидные группы каучука могут взаимодействовать с ангидридными группами, привитыми к ПП с образованием привитого сополимера ПП с СКН.

На начальном этапе исследований был выбран СКН, содержащий 40 масс. % связанного акрилонитрила (СКН-40), характеризующийся самой высокой маслбензостойкостью из нитрильных каучуков.

В результате смешения СКН-40 с диизоцианатом (толуилендиизоцианатом (ТДИ), дифенилметандиизоцианатом, гексаметилдиизоцианатом) при 100-170 °С образуется частично сшитый полимер (45÷55 масс. % гель-фракции в хлороформе). Аналогичный результат наблюдается и при смешении СКН-40 с NaOH. Сшивание СКН является доказательством взаимодействия как диизоцианата, так и щелочи с СКН.

Далее проводили смешение расплава ПП-g-МА с модифицированным СКН. В процессе смешения наблюдается повышение крутящего момента на валу смесителя, независимо от использованного для модификации СКН

вещества. Это однозначно свидетельствует о росте молекулярной массы (ММ) образующихся продуктов. Если любой из компонентов (ПП или СКН) не функционализирован, то роста крутящего момента при смешении не наблюдается. Следовательно, рост молекулярной массы идет за счет взаимодействия групп, привитых к полимерам. Это позволяет сделать вывод о протекании реакции присоединения ПП-g-МА к функционализированному СКН и образовании некоторого количества привитого сополимера.

Далее было изучено влияние полученных продуктов смешения (компатибилизаторов) на свойства смеси ПП с СКН, смешанной в условиях динамической вулканизации. Вулканизирующим агентом служила октилфенолоформальдегидная смола, содержащая 8,6 % метилольных групп. Добавка компатибилизатора весьма заметно повышает деформационно-прочностные свойства (условную прочность при растяжении (σ_y) и относительные удлинения при разрыве (ϵ_p)) образующегося ДТЭП (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние компатибилизатора на физико-механические свойства ДТЭП на основе ПП и СКН

ДТЭП	σ_y , МПа	ϵ_p , %
Без добавления компатибилизатора	7,9	70
С добавлением компатибилизатора на основе ПП-g-МА и СКН, функционализированного ТДИ (СКН-g-ТДИ)	16,0	510
С добавлением компатибилизатора на основе ПП-g-МА и гидратированного СКН	10,6	340

Содержание компонентов в ДТЭП, м.ч.: ПП – 35, СКН – 65, компатибилизатор – 50. СКН содержит 5 масс. % технического углерода (ТУ).

Синтезированный компатибилизатор (ДСС) имеет невысокую $\sigma_y = 8,9$ МПа и очень низкое $\epsilon_p = 30$ %. Поэтому рост σ_y и ϵ_p ДТЭП нельзя объяснить простым упрочнением смеси за счет ввода более прочного компонента – ДСС.

Наиболее очевидно, что рост физико-механических свойств обусловлен повышением адгезии на границе раздела полимерных фаз. Подтверждением этому является эксперимент по определению усилия отслаивания ($\sigma_{отсл}$) сдублированных между собой пленок ПП и СКН. Введение в любую из пленок ДСС повышает $\sigma_{отсл}$ в несколько раз.

Повышение адгезии объясняется следующим. Считается, что в процессе смешения привитой сополимер растворяется блоками ПП в фазе ПП, а блоками СКН в фазе СКН. В результате часть макромолекул привитого сополимера проходит через межфазную границу, снижает межфазное натяжение и повышает адгезию на границе раздела полимерных фаз.

Изучение химических аспектов синтеза привитого сополимера ПП с СКН

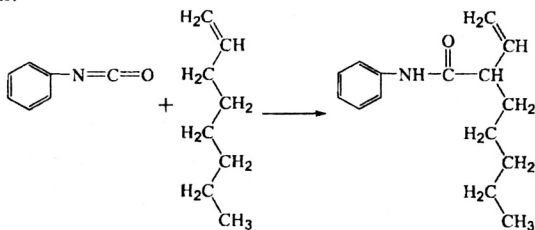
Представляло интерес исследовать химические процессы, происходящие при синтезе компатибилизатора. Было изучено взаимодействие СКН с ТДИ и ПП-*g*-МА с СКН-*g*-ТДИ.

Наличие примесей в полимерах и протекание побочных реакций (окисление, механохимическая деструкция) при смешении в условиях расплава значительно затрудняют анализ химических превращений. Поэтому изучение вышеуказанных реакций проводилось на модельных реакциях, в которых вместо полимера использовались низкомолекулярные вещества, имитирующие определенные фрагменты полимера.

При изучении прививки ТДИ к СКН ненасыщенную связь моделировал октен-1, нитрильную группу – бензонитрил (БН), и ацетонитрил (АН). С целью снижения вероятности получения олигомеров и исключения различий в активности изоцианатных групп вместо ТДИ использовали моноизоцианат – фенилизоцианат (ФИ). При проведении модельных реакций октен-1, АН и БН брались в избытке с целью более полного протекания реакции по изоцианатной группе.

Количество отогнанных мономеров и ИК-спектры полученных продуктов свидетельствуют об отсутствии реакции ФИ как с АН, так и с БН.

Анализ ИК-спектра продукта реакции октена-1 с ФИ показал наличие полос поглощения не характерных для исходных веществ – полосы амидной группы. Это свидетельствует о протекании реакции ФИ с октеном-1. После отгонки не прореагировавшего октена-1 в ИК-спектре продукта реакции присутствуют полосы характерные для концевых винильных групп. Высокая интенсивность этих полос свидетельствует о наличии в продукте реакции большой доли винильных групп. Поэтому наиболее вероятна реакция изоцианатной группы с октеном-1 по типу заместительного аллильного присоединения:



Анализ ^1H -ЯМР-спектра продукта реакции октена-1 с ФИ показал наличие пиков, соответствующих одному *н*-, двум *о*- и двум *м*- протонам в ароматическом ядре, характерных для метильных протонов, метинового протона у атома углерода при фениламинокарбонильной группе, протонов в метиленовых группах, метинового протона в концевой винильной группе,

метиленовых протонов в концевой винильной группе, протона в NH группе. Соотношение площадей под этими пиками соответствуют количеству и положению протонов предложенного выше продукта реакции.

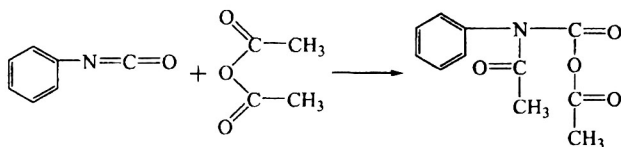
Анализ ИК-спектра продукта взаимодействия ТДИ с СКН показывает, что они реагируют так же, как и ФИ с октен-1 с образованием непредельных амидов.

Химические реакции при прививке МА к ПП достаточно изучены. Вместе с тем, количества привитого МА сильно зависит от условий процесса и в литературе такие данные отсутствуют. Для определения степени прививки МА к ПП из продуктов смешения МА, ПП и перекиси удаляли непрореагировавший МА. Для этого ПП-g-МА предварительно растворялся в кипящем мезитиле. Затем ПП осаждался из полученного раствора избытком ацетона. В процессе осаждения не вступивший в реакцию МА оказывался в растворе, где его количество определяли титрованием. Исходя из этого, рассчитывали степень прививки МА к ПП.

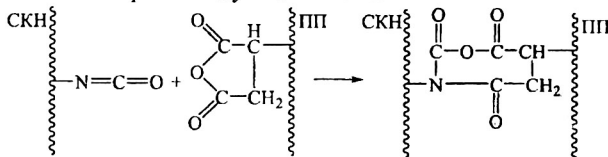
Уже при добавлении 0,2 масс. % перекиси в ПП-g-МА резко возрастает степень прививки МА к ПП до 95 %. Это справедливо при концентрации МА от 3 до 5 масс. %. Помимо реакции прививки МА к ПП в присутствии перекиси происходит деструкция ПП. Вследствие этого снижается ММ ПП и эффективная вязкость (η) его расплава. Увеличение концентрации перекиси в малеинизированном ПП свыше 0,3 масс. % ведет к закономерному снижению η расплава ПП, но не приводит к значительному росту степени прививки МА к ПП.

Повышение содержания МА приводит к уменьшению степени деструкции ПП в процессе малеинизации (менее значительному снижению η расплава ПП), что согласуется с литературными данными.

Взаимодействие изоцианатной и ангидридной групп изучалось при помощи модельной реакции между ФИ и уксусным ангидридом (УА). В ИК-спектре продукта реакции УА с ФИ наблюдается появление полос $C=O$, $C-N$ групп и полное исчезновение полосы изоцианатной группы, как и в ИК-спектре смеси функционализированных полимеров, которая присутствовала в ИК-спектре функционализированного диизоцианатом СКН. Это свидетельствует о прохождении реакции между УА и ФИ. После отгонки не прореагировавшего УА в ИК-спектре продукта присутствует дуплет характерный для колебания $C=O$ групп в алифатическом ангидриде с открытой цепью. Поэтому наиболее вероятна реакция изоцианатной группы с ангидридной с разрывом π -связи в $C=N$ группе и одной связи $C-O$ в ангидриде по схеме:



Совпадение изменений в ИК-спектре модельной реакции и ИК-спектре смеси функционализированных полимеров позволяет утверждать, что присоединении ПП-g-МА к СКН-g-ТДИ идет с образованием третичной карбаматной группы, связывающей полипропиленовый и каучуковый фрагменты в сополимер по следующей схеме:



Влияние концентрации компонентов и технологических условий синтеза сополимера ПП и СКН на его компатибилизирующую эффективность

Эффективность привитого сополимера ПП и СКН в ДТЭП определяется его структурой, которая, в свою очередь, определяется составом реакционной массы и условиями синтеза. Поэтому представляло интерес изучить влияние состава и условий получения компатибилизирующей добавки на свойства ДТЭП.

Первоначально было исследовано влияние концентрации перекиси в процессе малеинизации ПП на механические свойства ДТЭП, модифицированных компатибилизатором.

Введение даже 0,1÷0,3 масс. % перекиси при малеинизации ПП приводит к получению компатибилизатора, увеличивающего σ_y и ϵ_p ДТЭП. При концентрации перекиси более 0,3 масс. % наблюдается падение деформационно-прочностных свойств ДТЭП.

Без перекиси прививка МА к ПП в исследуемых условиях не идет, поэтому привитой сополимер не образуется, адгезия между ПП и СКН не повышается и прочность ДТЭП не возрастает. Снижение механических свойств при высоких концентрациях перекиси обусловлено, по-видимому, деструктивными процессами при малеинизации ПП и, как следствие, снижением ММ фазы ПП в ДТЭП.

Далее было исследовано влияние концентрации МА в ПП при его малеинизации на эффективность компатибилизатора в ДТЭП.

Добавление МА в ПП на стадии малеинизации ПП сильно увеличивает σ_y и ϵ_p ДТЭП (рис. 1). При превышении определенной концентрации МА

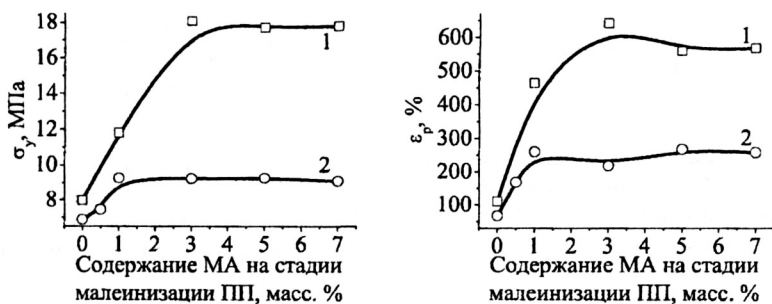


Рисунок 1 – Зависимости σ_y и ϵ_b ДТЭП от концентрации МА в реакционной массе на стадии малеинизации ПП. 1 – ДСС на основе ПП-g-МА и СКН-g-ТДИ; 2 – ДСС на основе ПП-g-МА и гидратированного СКН. Содержание компонентов в ДТЭП, м.ч.: ПП = 35, СКН = 65, ДСС = 50.

физико-механические свойства ДТЭП перестают изменяться. Это можно объяснить тем, что ангидридных групп в ПП становится больше изоцианатных групп в СКН. Поэтому избыточные ангидридные группы не приводят к увеличению концентрации привитого сополимера.

Было изучено влияние времени малеинизации ПП на свойства ДТЭП. Изменение времени малеинизации с 1 до 7 минут мало влияет на свойства ДТЭП. Наблюдается лишь незначительное снижение σ_y ДТЭП, что можно объяснить снижением ММ ПП из-за его деструкции в процессе радикально-цепной реакции при прививке МА.

Далее изучалось влияние концентрации вводимых в СКН ТДИ и NaOH и условий их взаимодействия с СКН на эффективность полученных на его основе компатибилизаторов.

С увеличением содержания ТДИ в СКН до 5 масс. % эффективность ДСС растет (рис. 2). Это можно объяснить увеличением концентрации привитого сополимера в ДСС. При большей концентрации ТДИ наблюдается падение прочности ДТЭП, что можно объяснить повышением доли гель фракции в СКН и, соответственно, уменьшением доли сополимера. Известно, что для компатибилизации смеси полимеров необходимо, чтобы блоки сополимера растворялись в соответствующих фазах смеси, а сшивка резко снижает растворимость полимеров. Поэтому сшивка СКН при модификации или образование сшитого сополимера приводит к снижению эффективности ДСС.

С повышением концентрации щелочи до 0,05 масс. % эффективность ДСС растет, что объясняется увеличением концентрации привитого сополимера в ДСС. При большей концентрации щелочи наблюдается

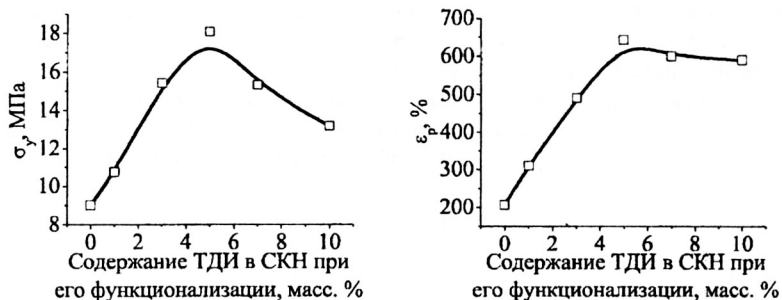


Рисунок 2 – Зависимости σ_y и ϵ_B ДТЭП от концентрации ТДИ в СКН при его функционализации. Содержание компонентов в ДТЭП, м.ч.: ПП = 35, СКН = 65, ДСС = 50.

довольно резкое падение σ_y и ϵ_B .

Как и в случае введения ТДИ в СКН, уменьшение межфазной адгезии в ДТЭП при высоких концентрациях NaOH можно объяснить сшиванием СКН и образованием сшитого сополимера. Кроме того, увеличение концентрации щелочи может вызывать и образование побочного продукта – соли карбоновой кислоты при взаимодействии амида с избытком щелочи. Это приводит к падению содержания амидных групп в гидратированном СКН и, следовательно, к снижению концентрации получаемого привитого сополимера.

Повышение времени взаимодействия СКН с ТДИ от 1 мин до 12 мин и температуры смешения от 30 °С до 180 °С не оказывает заметного влияния на физико-механические свойства ДТЭП. Это связано с тем, что реакция ТДИ с СКН продолжается на стадии смешения функционализированных ПП и СКН и на стадии получения ДТЭП. Последние две стадии нельзя провести при температуре ниже температуры плавления ПП – 176 °С. Поэтому суммарное время взаимодействия ТДИ с СКН всегда значительно больше 1 мин и достаточно длительное время температура этого процесса больше 180 °С. Этого времени и температуры, по-видимому, оказывается достаточно для прививки диизоцианата к СКН.

Из проведенных исследований очевидно, что для получения высокоэффективного компатибилизатора необходима прививка функциональных групп как к ПП, так и к СКН. Функционализация только одного из полимеров не дает желаемого эффекта.

В работе было изучено влияние соотношения функционализированных ПП и СКН в ДСС на его эффективность в ДТЭП. При оптимальных концентрациях модифицирующих компонентов оптимальное соотношение

ПП-g-МА и СКН-g-ТДИ в ДСС равно 1 : 1. По-видимому, именно при этом соотношении компонентов достигается максимальная концентрация привитого сополимера в компатибилизаторе.

Зависимость деформационно-прочностных свойств ДТЭП от концентрации в нем оптимизированного ДСС имеет экстремальный характер с максимумом в области 50 м.ч. ДСС на 100 м.ч. смеси ПП с СКН (рис. 3).

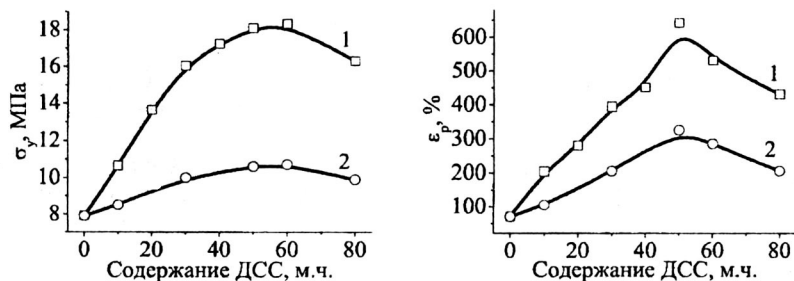


Рисунок 3 – Зависимости σ_y , ϵ_p ДТЭП от содержания ДСС. 1 – ДСС на основе ПП-g-МА и СКН-g-ТДИ; 2 – ДСС на основе ПП-g-МА и гидратированного СКН. Соотношение в ДТЭП, м.ч.: ПП / СКН = 35 / 65.

Снижение деформационно-прочностных свойств ДТЭП при высокой концентрации ДСС (более 50 м.ч.) обусловлено низкими механическими свойствами самого ДСС.

При использовании СКН-g-ТДИ механические свойства ДТЭП значительно выше, чем в случае использования гидратированного СКН. Это можно объяснить, как уже отмечалось выше, взаимодействием амида с щелочью, что ведет к падению содержания амидных групп в гидратированном СКН и следовательно снижению концентрации получаемого привитого сополимера.

Введение в смесь привитых сополимеров может не только увеличивать межфазную адгезию, но и оказывать существенное влияние на структуру гетерогенной смеси полимеров. Поэтому представляло интерес изучить влияние ДСС на структуру ДТЭП.

СЗМ-сканы ДТЭП, полученные методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), показали, что смеси представляют собой гетерогенные коллоидные системы. СЗМ-сканы представляют собой топографические изображения поверхности образцов. Рельеф на первоначально гладкой поверхности образцов получается в результате их травления в плазме вследствие разной скорости травления полимерных фаз. Исследование ДТЭП с различным соотношением ПП/СКН показало, что выступающие области,

это частицы вулканизованного СКН (светлые области) над фазой ПП (темные области).

Из СЗМ-сканов видно, что дисперсионной средой в смеси является ПП, а дисперсной фазой – частицы вулканизованного СКН. При большем увеличении в фазе ПП хорошо видны кристаллиты размером $80\div 180$ нм.

С увеличением содержания ДСС в смеси наблюдается уменьшение размера частиц вулканизованного каучука (рис. 4). Это можно объяснить снижением межфазного натяжения между фазами ПП и СКН.

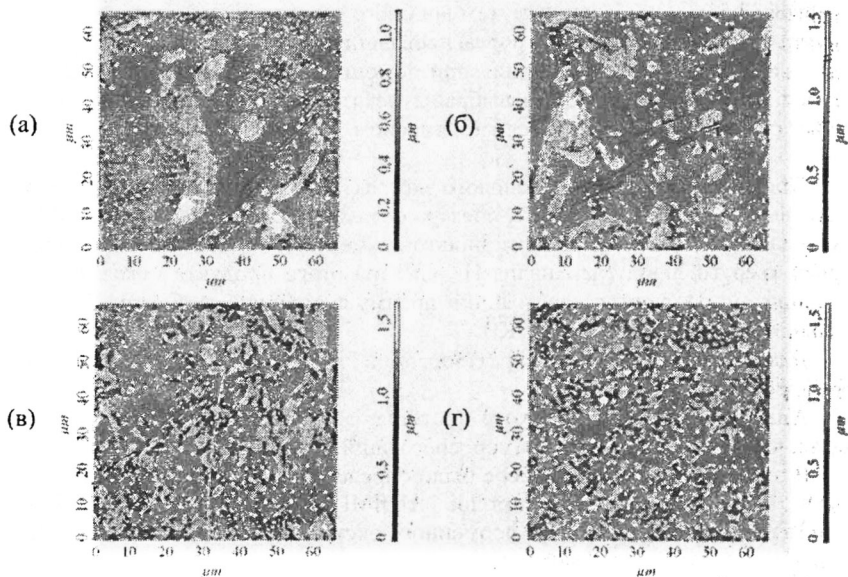


Рисунок 4 – СЗМ-сканы ДТЭП при различном содержании ДСС в смесях. Содержание ДСС, м.ч.: (а) – 0, (б) – 10, (в) – 30, (г) – 60. Соотношение в ДТЭП, м.ч.: ПП / СКН = 35 / 65.

Известно, что уменьшение размеров частиц дисперсной фазы приводит к росту деформационно-прочностных свойств гетерогенных смесей полимеров. Поэтому повышение прочностных свойств ДТЭП при введении compatibilizatora обусловлено как повышением адгезии на границе раздела фаз, так и уменьшением размера частиц дисперсной фазы. Наиболее вероятно, что на рост физико-механических свойств более значительное влияние оказывает повышение межфазной адгезии, так как при низкой адгезии никакое уменьшение размера частиц дисперсной фазы не может обеспечить высоких механических свойств.

Повышение межфазной адгезии между ПП и СКН и уменьшение размера частиц СКН позволяет с большой долей вероятности утверждать, что синтезированный компатибилизатор обладает поверхностно-активными свойствами.

Изучение состава компатибилизатора

Представляло интерес детальнее изучить состав синтезированного при оптимальных условиях компатибилизатора. Для этого продукт реакции подвергали фракционированию путем дробного растворения и осаждения. Из продукта реакции отделяли не прореагировавшие исходные СКН и ПП путем последовательного экстрагирования при помощи селективного растворения. В качестве растворителей были выбраны мезитилен и хлороформ. Сначала продукт реакции экстрагировался мезитиленом для экстрагирования из него ПП.

При охлаждении мезитиленового экстракта до комнатной температуры из него выпал осадок. Анализ ИК-спектра осадка показал, что это ПП-g-МА. Далее удалением растворителя из фильтрата мезитиленового экстракта был получен твердый продукт. Анализ ИК-спектра этого продукта показал, что это привитой сополимер, состоящий преимущественно из блоков ПП и небольшого количества блоков СКН.

Далее из оставшейся нерастворенной части ДСС экстрагировали хлороформом СКН.

Анализ ИК-спектра сухого остатка хлороформенного экстракта показал, что это привитой сополимер, состоящий из блоков СКН и ПП.

В этом привитом сополимере было определено массовое соотношение звеньев ПП и СКН при помощи ^1H -ЯМР-спектроскопии. Привитой сополимер (сухой остаток хлороформенного экстракта) содержит 15 масс. % блоков ПП и 85 масс. % блоков СКН.

Массовое соотношение звеньев ПП и СКН в привитом сополимере, состоящего преимущественно из блоков ПП и небольшого количества блоков СКН, определить не удалось по причине не растворимости этой фракции в растворителях пригодных для ^1H -ЯМР-исследования.

Анализ ИК-спектра нерастворенной части (гель фракция) ДСС показал, что это бутадие-нитрильный сополимер не содержащий ПП. Его нерастворимость в хлороформе свидетельствует о том, что он является полностью сшитым под действием диизоцианата на стадии функционализации СКН.

Таким образом, продукт взаимодействия ПП-g-МА и СКН-g-ТДИ представляет собой смесь, состоящую из 31,4 масс. % ПП-g-МА, 31,7 масс. % сшитого диизоцианатом СКН и 36,9 масс. % привитого сополимера. На основании фракционирования компатибилизатора и исследования этих

фракций методами ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии можно предположить, что привитой сополимер характеризуется широкой дисперсией по соотношению различных блоков в макромолекулах.

Оптимизация рецептуры и технологии получения ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука, полипропилена и синтезированного компатибилизатора

Далее в работе была проведена оптимизация рецептуры ДТЭП, содержащего ДСС.

Изучалось влияние соотношения ПП и СКН с различным содержанием связанного акрилонитрила (18 масс. % – СКН-18; 28 масс. % – СКН-28; 40 масс. % – СКН-40) на свойства исследуемого ДТЭП.

С повышением доли ПП в ДТЭП закономерно повышаются его твердость и прочностные характеристики (рис. 5), логично растут $\epsilon_{\text{ост}}$ и ПТР. Это наблюдается независимо от содержания акрилонитрила в СКН.

Необычным является факт повышения значений ϵ_r ДТЭП при увеличении содержания ПП на фоне снижения массовой доли более эластичного СКН. Поскольку концентрация ДСС в ДТЭП неизменна (50 м.ч.), то при повышении содержания не разрушенного ПП, в ДТЭП снижается доля разрушенного ПП, который содержится в ДСС. Поэтому рост ϵ_r и $\epsilon_{\text{ост}}$ обусловлен повышением содержания в ДТЭП не разрушенного ПП.

С повышением содержания акрилонитрила в СКН наблюдается рост прочностных свойств ДТЭП (рис. 5), его твердости, предельной деформации и текучести расплава. Этот факт является весьма неожиданным, поскольку без добавления компатибилизатора свойства ДТЭП зависят от содержания акрилонитрила в каучуке диаметрально противоположно, поскольку с увеличением акрилонитрила в каучуке адгезия между полипропиленом и каучуком снижается. Такой неожиданный результат можно объяснить

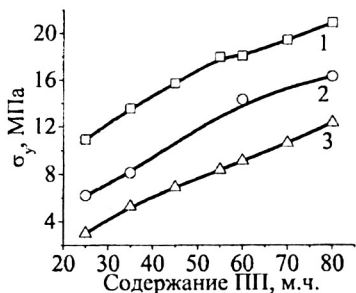


Рисунок 5 – Зависимость σ_y ДТЭП от степени замены СКН на ПП. Содержание ПП включает малеинизированный ПП (25 м.ч.). Содержание ДСС 50 м.ч. 1 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-40; 2 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-28; 3 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-18.

следующим. Из вышеописанных исследований следует, что при модификации эластомера диизоцианатом идет процесс сшивки СКН. Чем больше бутадисеновых звеньев в СКН, тем больше образуется гель фракции. Наличие сшитого СКН, несомненно, уменьшает долю образующегося растворимого привитого сополимера, который выполняет роль ДСС в ДТЭП. Поэтому с ростом массовой доли акрилонитрильных звеньев в СКН, очевидно, увеличивается доля несшитого привитого сополимера, что приводит к повышению межфазной адгезии в ДТЭП.

Снижение ПТР с уменьшением содержания акрилонитрила в СКН можно объяснить увеличением общей доли сшитого полимера (СКН + ДСС) и увеличением густоты сшивки СКН.

С повышением содержания кристаллического ПП набухание ДТЭП в масле и изооктане при использовании СКН-28 и СКН-18 понижается (рис. 6). В случае использования более полярного СКН-40 маслбензостойкость не изменяется. С повышением концентрации акрилонитрила в СКН маслбензостойкость ДТЭП закономерно растет (рис. 6), что обусловлено повышением полярности каучуков.

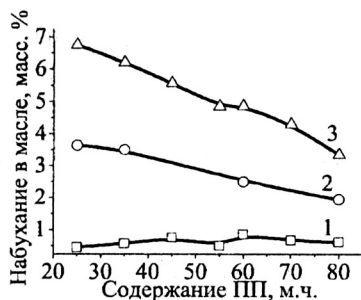


Рисунок 6 – Зависимость набухания ДТЭП в масле от степени замены СКН на ПП. Содержание ПП включает малеинизированный ПП (25 м.ч.). Содержание ДСС 50 м.ч. 1 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-40; 2 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-28; 3 – ДТЭП и ДСС на основе СКН-18.

В результате проведенных исследований, по комплексу свойств наиболее предпочтительно в качестве эластомерной фазы в ДТЭП использовать СКН-40.

Получение ДТЭП происходит в четыре стадии: 1) малеинизация ПП; 2) функционализация СКН диизоцианатом; 3) реакционное смешение функционализированных полимеров; 4) получение ДТЭП с добавлением синтезированного компатибилизатора. Для упрощения технологии получения ДТЭП можно попытаться избежать 3-ю стадию синтеза компатибилизатора и совместить ее со стадией 4 – получения ДТЭП, добавляя в смесь функционализированные ПП и СКН. Оказалось, что ДТЭП, полученный по схеме в 3 стадии несколько не уступает ДТЭП, полученному по схеме в 4 стадии. Поэтому такой вариант получения использовался в дальнейших исследованиях.

Состав ДТЭП был оптимизирован по содержанию усиливающего наполнителя – ТУ в СКН. С увеличением содержания ТУ в СКН незначительно растут прочностные характеристики ДТЭП, а относительное удлинение и ПТР закономерно понижаются, что согласуется с общеизвестными фактами. Повышение содержания ТУ в СКН очень незначительно снижает набухание ДТЭП в изеооктане, а набухание в масле не изменяет. Оптимальная концентрация ТУ в СКН равна 5 масс. %.

На свойства ДТЭП большое влияние оказывает степень сшивки эластомерной фазы. Поэтому было изучено влияние концентрации вулканизующего агента – ФФС на свойства исследуемой смеси. С увеличением содержания ФФС до 4 м.ч. прочностные свойства и твердость резко возрастают, а затем мало изменяются, ПТР закономерно снижается, ϵ_p меняется экстремально с максимумом.

Повышение прочностных показателей и падение ПТР связаны с увеличением густоты вулканизационной сетки в фазе каучука и его прочности, что согласуется с общеизвестными фактами. Рост ϵ_p при содержании ФФС до 4 м.ч. обусловлен повышением прочности фазы СКН. Снижение ϵ_p при дальнейшем увеличении содержания ФФС обусловлено повышением густоты вулканизационной сетки и твердости частиц СКН, находящихся в непрерывной фазе ПП, которые, по-видимому, выступают в роли грубого наполнителя ПП, что как известно снижает ϵ_p .

Повышение содержания ФФС не меняет набухания ДТЭП в масле и приводит к незначительному снижению набухания ДТЭП в изеооктане.

Помимо высоких физико-механических свойств и хорошей перерабатываемости для ДТЭП важна стойкость к действию агрессивных сред. Поэтому для разработанных композиций были проведены испытания по определению изменения физико-механических свойств после выдержки в агрессивных средах.

Разработанные ДТЭП по большинству свойств при одинаковой твердости не уступают маслбензостойким ДТЭП фирмы «Еххон Mobil» и даже превосходят их (табл. 2).

Таблица 2 – Сравнительные характеристики ДТЭП

Свойства ДТЭП	Разр-ый ДТЭП (а)	Geolast 701-80	Разр-ый ДТЭП (б)	Geolast 701-70
1	2	3	4	5
Твердость по Шору А	81	80	72	70
σ_y , МПа	10,3	8,0	4,4	5,5
ϵ_p , %	710	300	480	260
$\epsilon_{ост}$, %	160	–	50	–
σ_{p3} , кН/м	43,6	–	25,5	–

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
ПТР, г/10мин при 190°C и нагрузке 10 кг	1,83	–	11,9	–
Набухание в масле, масс. %	1,2	18,8	3,8	18,8

Выводы

1. Предложен способ синтеза компатибилизатора для смеси полипропилена с бутадиен-нитрильным сополимером путем реакционного смешения расплавов полипропилена с привитыми ангидридными группами с бутадиен-нитрильным сополимером с привитыми изоцианатными группами. Показано, что добавка данного компатибилизатора позволяет повысить деформационно-прочностные свойства «динамического» термоэластопласта на основе смеси полипропилена с бутадиен-нитрильным сополимером в 2÷5 раз за счет повышения межфазной адгезии.

2. Определены оптимальные условия синтеза компатибилизатора (состав реакционных систем, последовательность технологических стадий) с точки зрения его компатибилизирующей эффективности. Установлено, что полученный в оптимальных условиях продукт состоит из 37 % привитого сополимера полипропилена и бутадиен-нитрильного сополимера, 31 % маленинизированного полипропилена и 32 % сетчатого бутадиен-нитрильного каучука.

3. С использованием модельных реакций изучены химические аспекты синтеза компатибилизатора. Установлено, что прививка диизоцианата к бутадиен-нитрильному сополимеру идет по C=N группе с замещением протона в полибутадиеновом фрагменте и образованием амидной группы. Привитые изоцианатные группы каучука реагируют с привитыми к полипропилену ангидридными группами с образованием третичной карбаматной группы, связывающей полипропиленовый и каучуковый фрагменты в сополимер.

4. Изучено влияние синтезированного компатибилизатора на коллоидную структуру «динамического» термоэластопласта, представляющего собой полипропиленовую матрицу, в которой диспергированы частицы вулканизированного бутадиен-нитрильного сополимера. Введение компатибилизатора в 6 раз уменьшает размер частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о поверхностно-активных свойствах синтезированного сополимера.

5. На основании проведенных исследований разработан маслостойкий «динамический» термоэластопласт, не уступающий по свойствам известным зарубежным аналогам. Выпущена опытная партия разработанного материала, который прошел успешные лабораторные испытания.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатской диссертации:

1. Карпов, А.Г. Влияние привитого сополимера на межфазное взаимодействие в смеси полипропилен – нитрильный каучук / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2008. – № 4. – С. 72-76.

2. Карпов, А.Г. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2008. – № 5. – С. 124-129.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

3. Карпов, А.Г. Термопластичная эластомерная композиция на основе полиолефина и вулканизованного нитрильного каучука / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин // Международная конференция «Композит – 2007»: Сб. статей. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2007. – С. 127-130.

4. Заикин, А.Е. Влияние миграции пластификатора между фазами смесей полимеров на их реологические свойства / А.Е. Заикин, А.Г. Карпов, И.А. Горбунова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей. – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С. 146-149.

5. Карпов, А.Г. Морфология и механические свойства смеси полипропилена с нитрильным каучуком / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // III Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и покрытия»: Сб. статей. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2008. – С. 234-238.

6. Карпов, А.Г. Маслобензостойкий динамический термоэластопласт на основе полиэтилена и нитрильного каучука / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин // Третья Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»: Тез. докл. – С.-Пб.: Изд-во СПбГПУ, 2007. – С. 91.

7. Заикин, А.Е. Влияние миграции пластификатора между фазами смесей полимеров на их реологические свойства / А.Е. Заикин, А.Г. Карпов, И.А. Горбунова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Тез. докл. – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С. 85.

8. Карпов, А.Г. Синтез привитого сополимера на основе полипропилена и нитрильного каучука путем реакционного смешения / А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Тез. докл. – Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2008. – С. 94.

Соискатель



А.Г. Карпов

102

Заказ № 341

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казани, ул. К. Маркса, 68